

DERWENT-ACC-NO: 1971-08650S
DERWENT-WEEK: 197105
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Refractory high-melting metals obtained by - halogenating hard metal scrap and sintered

PATENT-ASSIGNEE: REDERI-AB NORDSTJERNAN[RENO]

PRIORITY-DATA: 1969SE-0010116 (July 17, 1969)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 2035391 A		N/A	000	N/A
FR 2051816 A		N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C22C001/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2035391A

BASIC-ABSTRACT: Halogenation is carried out in the presence of carbon at a temp. giving volatile metal halides. This is maintained by feeding material into the reaction zone, which reacts exothermally or endothermally with the carbon giving a removable, gaseous oxidation product. An exothermally reacting

substance is used to maintain the temp. above the halide-forming point, an endothermally reacting substance to prevent the temp. from rising above this point. Spec. the exothermal substance is oxygen, the endothermal substance carbon dioxide, a high-melting metal oxide and/or oxyhalide. W, Nb, Ta, Ti, No, V, Re and Cr-containing basic products are used.

TITLE-TERMS:

REFRACTORY HIGH MELT METAL OBTAIN HALOGENATED HARD METAL SCRAP SINTER

DERWENT-CLASS: M26

CPI-CODES: M25-E; M25-G;

11. Verfahren nach Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man von einer Wolframlegierung oder von Wolframcarbid enthaltenden Hartmetall- oder Sintercarbidabfällen ausgeht.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß man zusätzlich zu dem im Ausgangsprodukt vorhandenen Kohlenstoff noch weiteren Kohlenstoff zusetzt.

-.-

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch aus einem exotherm reagierenden Stoff und einem endotherm reagierenden Stoff verwendet und die erwünschte Reaktionstemperatur durch Einstellung des richtigen Molverhältnisses der beiden Stoffe aufrechterhält.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Gemisch aus exotherm reagierendem Stoff und endotherm reagierenden Stoff ein Gemisch aus Sauerstoff und Kohlendioxyd verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man von Legierungen der hochschmelzenden Metalle oder von Hartmetall- bzw. Sintercarbidabfällen ausgeht.
7. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man von Produkten ausgeht, in denen die hochschmelzenden Metalle bestehen aus: W, Nb, Ta, Ti, Mo, V, Re und Cr.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Halogenierung eine Chlorierung durchführt.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß man von einem Wolfram enthaltenden Material ausgeht, und bei einer Temperatur arbeitet, bei der flüchtiges Wolframhexchlorid gebildet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die erwünschte Reaktionstemperatur durch Zugabe von Sauerstoff als exotherm reagierendes Element und/oder Kohlendioxyd, Wolframoxiden und/oder Wolframoxichloriden als endotherm reagierende Verbindungen aufrechterhält.

009885/1613

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen aus derartige Metalle enthaltenden Materialien durch Halogenierung dieser Materialien in Gegenwart von Kohlenstoff bei einer Temperatur, bei der flüchtige Halogenide der Metalle gebildet werden, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Halogenierung die zur Bildung der flüchtigen Metallhalogenide erforderliche erhöhte Temperatur dadurch aufrechterhält, daß man in die Reaktionszone einen Stoff einspeist, der unter Verbrauch des Kohlenstoffs mit diesem exotherm oder endotherm unter Bildung entfernbaren, gasförmiger Oxydationsprodukte reagiert, wobei man einen exotherm reagierenden Stoff dann verwendet, wenn es gilt, das Absinken der Reaktionstemperatur unter die zur Bildung der flüchtigen Halogenide erforderliche Temperatur zu verhindern und wobei man einen endotherm reagierenden Stoff dann verwendet, wenn es gilt, einen Anstieg der Reaktionstemperatur auf eine Temperatur zu vermeiden, die wesentlich oberhalb der zur Bildung der flüchtigen Halogenide erforderlichen Temperatur liegt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als exotherm reagierenden Stoff Sauerstoff verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als endotherm reagierenden Stoff Kohlendioxyd, ein Oxid eines hochschmelzenden Metalles und/oder ein Oxihalogenid eines hochschmelzenden Metalles verwendet.

BAD ORIGINAL

009885/1613

beispielsweise enthalten, Wolfram, Niob, Tantal, Titan, Molybdän, Vanadin, Rhenium und Chrom.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens der Erfindung wird die Reaktionstemperatur dadurch gesteuert, daß eine Mischung aus einer exotherm reagierenden Verbindung und einer endotherm reagierenden Verbindung verwendet wird, wobei die gewünschte Temperatur dadurch aufrechterhalten wird, daß das Verhältnis von exotherm reagierender Verbindung zu endotherm reagierender Verbindung während der Reaktion gesteuert wird. Als besonders vorteilhaft hat sich dabei die Verwendung eines Gemisches aus Sauerstoff und Kohlendioxyd erwiesen.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich insbesondere zur Gewinnung von Wolfram aus Wolfram enthaltenden Materialien, z. B. Ferro-Wolfram-Legierungen und dergleichen sowie Wolfram enthaltenden Hartmetallen oder Wolfram enthaltenden Sintercarbidabfällen durch Chlorierung des Wolfram enthaltenden Ausgangsmaterials bei erhöhter Temperatur und Steuerung der Reaktionstemperatur durch Zusatz eines Stoffes, der mit dem Kohlenstoff eine exotherme oder endotherme Reaktion einzugehen vermag. Sauerstoff hat sich dabei als besonders vorteilhafter Stoff für eine exotherme Reaktion erwiesen, während sich Kohlendioxyd, Wolframoxyd und Wolframoxichloride als besonders vorteilhafte Stoffe für endotherme Reaktionen erwiesen haben.

BAD ORIGINAL

009885/1613

auf 1250°C wurde unter weiterer Einspeisung von Chlor anstatt weiterhin 1,4 l Sauerstoff pro Minute in den Reaktor einzuspeisen, ein Gemisch aus 0,6 l Sauerstoff und 1,6 l Kohlendioxyd pro Minute in den Reaktor eingespeist, wodurch die Temperatur auf 1000°C vermindert werden konnte. Fiel die Temperatur auf unter 1000°C , so wurde die eingespeiste Sauerstoffmenge erhöht.

Anstelle von Kohlendioxyd konnte zur endothermen Steuerung der Reaktionstemperatur mit gleichem Erfolg ein Wolframoxichlorid verwendet werden.

Die Erfindung ermöglicht somit die Gewinnung von hochschmelzenden oder hitzebeständigen Metallen aus derartige Metalle enthaltenden Materialien, bei dem das Material bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Kohlenstoff halogeniert wird. Die Reaktionstemperatur wird dabei durch Zusatz einer oxidierend wirkenden Verbindung gesteuert, die mit dem Kohlenstoff reagiert, wobei die oxidierend wirkende Verbindung eine exotherm oder eine endotherm reagierende Verbindung sein kann. Eine exotherm reagierende Verbindung wird dann angewandt, wenn es gilt, die Reaktionstemperatur auf die gewünschte Temperatur zu erhöhen, wenn sie zu gering ist und ein endotherm reagierender Stoff wird dann verwendet, wenn es gilt, die Reaktionstemperatur zu vermindern, wenn diese zu hoch ist.

Als Ausgangsmaterialien zur Durchführung des Verfahrens können die verschiedensten Legierungen von hochschmelzenden oder hitzebeständigen Metallen verwendet werden oder beispielsweise sogenannte Hartmetalle oder Sintercarbide und deren Abfälle. Wie bereits dargelegt, können die zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendeten Materialien als hochschmelzende Metalle

BAD ORIGINAL

Typische Beispiele für sogenannte Hartmetalle oder Sintercarbide (cemented carbides), die nach dem Verfahren der Erfindung als Ausgangsmaterialien verwendet werden können, bestehend beispielsweise aus:

60 Gew.-% TiC, 37,3 Gew.-% Fe, 1,2 Gew.-% Mo, 1,2 Gew.-% Cr und 0,3 Gew.-% C;

80 Gew.-% TiC, 10 Gew.-% Ni und 10 Gew.-% Mo;

85 Gew.-% W und 15 Gew.-% Co sowie

16 - 20 Gew.-% TaC, 8 - 10 Gew.-% Co und zum Rest WC.

Das folgende Beispiel veranschaulicht die Ausgestaltung des Verfahrens der Erfindung, bei der zusätzlich Kohlenstoff zugesetzt wird, wenn das zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung verwendete Ausgangsmaterial, z. B. eine der beschriebenen Metall-Legierungen, nicht genügend Kohlenstoff enthält.

Beispiel 5

In einen Reaktor wurde eine Charge aus 85 Gew.-% Wolfram, 14,7 % Eisen und 0,3 Gew.-% Kohlenstoff sowie zusätzlich soviel Kohlenstoff eingespeist, daß die Gesamtkonzentration an Kohlenstoff bei etwa 1,5 Gew.-% lag. Die Charge bestand aus 5 kg der Legierung, zu welcher 0,06 kg Kohlenstoff zugesetzt wurden. Die Verarbeitung der Charge erfolgte im wesentlichen wie in Beispiel 3 beschrieben, d. h. in den Reaktor wurde Chlor in einer Geschwindigkeit von 80 g pro Minute eingespeist. Im Gemisch mit dem Chlor wurden 1,4 l Sauerstoff pro Minute in den Reaktor eingespeist.

Sobald die Reaktionstemperatur auf über 1000° C anstieg, z. B.

BAD ORIGINAL

009885/1613

Minute 24 1 Chlor und 0,5 l Sauerstoff eingespeist. Bei fortschreitender Reaktion reagierte das Wolframoxyd mit dem Kohlenstoff des Schrotts, wodurch verhindert wurde, daß die Temperatur auf einen zu hohen Wert anstieg. Sobald die Temperatur auf unter 1000° C fiel, wurde etwas Sauerstoff zugesetzt, bis die Temperatur wiederum 1000° C erreichte. Stieg die Temperatur auf einen zu hohen Wert an, wurde Wolframoxid zugesetzt oder aber die Menge an Sauerstoff wurde vermindert oder die Sauerstoffzufuhr wurde ganz unterbrochen. Auf diese Weise gelingt es somit, durch Variation der Konzentration an Sauerstoff und/oder Wolframoxid die Temperatur auf der gewünschten Höhe zu halten. Mit anderen Worten: bei kontinuierlicher Verwendung des einen oder anderen oder gar beider endotherm und exotherm mit Kohlenstoff reagierender Verbindungen, ist es möglich die Temperatur entweder durch Temperaturverminderung oder durch Temperaturerhöhung auf die gewünschte Höhe zu bringen und diese Temperatur während der Durchführung des Verfahrens zu halten.

Beispiele für weitere typische hochschmelzende Legierungen oder Schwermetall-Legierungen oder entsprechende Abfälle, die nach dem Verfahren der Erfindung als Ausgangsmaterialien verwendet werden können, bestehen beispielsweise aus:

90 Gew.-% W, 6 Gew.-% Ni, 3 Gew.-% Cu und 1 Gew.-% C;

83 Gew.-% W, 16 Gew.-% Fe und 1 Gew.-% C;

80 Gew.-% Co, 10 Gew.-% Mo und 10 Gew.-% Ti;

99,5 Gew.-% Mo und 0,5 Gew.-% Ti;

90 Gew.-% Fe und 10 Gew.-% W.

lendioxyd und Sauerstoff bei der Steuerung der Reaktionstemperatur bei der Gewinnung von Wolfram aus Hartmetallabfällen (cemented carbide scrap) mit etwa 75 Gew.-% WC, 6 Gew.-% CO, 15 Gew.-% TiC und 4 Gew.-% TaC/NbC.

Etwa 3 kg des Abfalles wurden in den Reaktor eingeführt, der aus einem wärmeisolierten Quarzrohr mit einem Durchmesser von etwa 75 mm bestand.

Die Halogenierungsreaktion wurde durch Erhitzen des unteren Teiles der Charge auf etwa 500° C und nachfolgender Chlorzufuhr eingeleitet. Da die Halogenierungsreaktion exotherm verläuft, stieg die Temperatur rasch an. Chlor wurde mit einer Geschwindigkeit von 80 g pro Minute zugeführt. Es wurde mit 5,25 l Sauerstoff pro Minute, das zur Umsetzung des Kohlenstoffs in der Charge bestimmt war, vermischt. Bei fortschreitender Reaktion stieg die Temperatur auf 1240° C in der Reaktionszone an den Reaktorwandungen an. Bei kontinuierlicher Zufuhr des Chlors wurde der Sauerstoff durch eine Gasmischung bestehend aus 3,5 l Sauerstoff und 3,5 l Kohlendioxyd pro Minute ersetzt, um die Temperatur auf einen Gleichgewichtswert von 1030° C zu vermindern.

Beispiel 4

Dies Beispiel veranschaulicht die Verwendung eines Metalloxydes zur Steuerung der Reaktionstemperatur im Reaktor.

Eine Charge aus 15 kg einer Legierung, die bestand zu 78 Gew.-% aus Wolfram, 10 Gew.-% aus Eisen, 10 Gew.-% aus Silicium und 2 Gew.-% Kohlenstoff wurde in einen Reaktor gemeinsam mit 1,1 kg WO₃ eingeführt. In den Reaktor wurden des weiteren pro

009885/1613

Verfahrens wurde in Zeitintervallen von 15 Minuten zusätzlich Wolframlegierung in den Reaktor eingespeist, so daß die Gesamtmenge an umgesetzter Legierung 20 kg betrug. Sobald die Temperatur auf einen zu hohen Wert anstieg, wurde ein endotherm reagierender Stoff zugesetzt, beispielsweise Kohlendioxid, um die Temperatur wieder auf den Normalwert zu bringen.

Eine Überprüfung der Charge im Reaktor nach beendeter Reaktion zeigte, daß kein freier Kohlenstoff und keine Nebenprodukte vorhanden waren.

Beispiel 2

Dies Beispiel veranschaulicht die Verwendung eines endotherm reagierenden Stoffes, z. B. Kohlendioxyd, bei der Halogenierung einer Wolfram-Eisenlegierung.

Eine Charge, bestehend aus 3,5 kg einer Wolfram-Eisenlegierung mit 85 Gew.-% Wolfram, 14 Gew.-% Eisen und 0,7 Gew.-% Kohlenstoff wurde in einem Reaktor bei einer Temperatur von etwa 1000° C mittels einer Mischung aus Chlor und Kohlendioxyd chloriert. Pro Stunde wurden in den Reaktor eingespeist 1340 l Chlor und 56 l Kohlendioxyd. Innerhalb eines Zeitraums von vier Stunden wurden weitere 16 kg der Legierung in Zeitabständen von 15 Minuten eingespeist, wobei die Reaktionstemperatur durch Variierung der Menge an zugesetztem Kohlendioxyd gesteuert wurde. Wenn die Reaktionstemperatur auf eine zu niedrige Temperatur sank, wurde Sauerstoff zugesetzt, um die Temperatur wieder auf die richtige Temperatur zu erhöhen.

Beispiel 3

Dies Beispiel veranschaulicht die kombinierte Anwendung von Koh-

Andere Stoffe, die mit dem Kohlenstoff unter Absorption von Wärme endotherm reagieren, bestehen, wie bereits dargelegt, aus Oxiden der beschriebenen hochschmelzenden Metalle. Ein typisches Beispiel für ein solches Oxid ist Wolframoxid. Derartige Oxide lassen sich beispielsweise in geeigneten Mengen der Reaktionszone gemeinsam mit der in diese Zone eingespeisten Charge einführen. Die Übertragung des Sauerstoffs aus den Oxiden zum Kohlenstoff, der während der Chlorierung in Freiheit gesetzt wird, wird erleichtert durch gasförmige Wolframoxichloride, welche unter den Bedingungen in der Reaktionszone gebildet werden, die dann mit dem Kohlenstoff wie oben erwähnt reagieren. Durch Einführung von Wolframoxichlorid in die Reaktionszone während der Chlorierung zum Zwecke der Temperatursteuerung unter Überführung des Oxichlorides in Hexachlorid wird der zusätzliche Vorteil der Eliminierung einer Verfahrensstufe erzielt.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Eine Charge, bestehend aus 4,8 kg einer Femo-Wolfram-Legierung mit 87 Gew.-% Wolfram, 10 Gew.-% Eisen, 2 Gew.-% Silicium und 0,4 Gew.-% Kohlenstoff wurde in einen Chlorierungsreaktor eingeführt und bei einer Temperatur von etwa 1000° C mit einer Mischung aus Chlor und Sauerstoff chloriert. Die Mischung aus Chlor und Sauerstoff wurde zunächst mit einer Geschwindigkeit entsprechend 1440 l Chlor und 16 l Sauerstoff pro Stunde in den Reaktor eingeführt. Die Chlorierungsdauer betrug 5 Stunden. Die Sauerstoffmenge wurde dabei derart variiert, daß die Reaktionstemperatur um 1000° C aufrechterhalten wurde. Während des

000005/1613

sichtlich Ausgangsmaterialien verwendet werden, die einen hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen. So kann beispielsweise bei der Herstellung von Ferrolegierungen, z. B. Ferro-Wolfram-Legierungen, ein Zwischenprodukt erhalten werden, das durch einen hohen Kohlenstoffgehalt gekennzeichnet ist und sich daher vorzüglich als Ausgangsmaterial zur Chlorierung eignet und welches ferner billiger ist als Ferrolegierungen handelsüblicher Qualität. Des weiteren kann die Herstellung von Ferrolegierungen derart gesteuert werden, daß Produkte mit einem höheren Kohlenstoffgehalt erhalten werden. Dies macht die Durchführung des Verfahrens einfacher und erhöht die Ausbeute und infolgedessen den ökonomischen Wert des Verfahrens.

Anstelle des Kohlendioxyds können auch andere Stoffe zur Steuerung der Reaktionstemperatur, die mit dem Kohlenstoff endotherm reagieren, verwendet werden. In vorteilhafter Weise können als endotherm reagierende Stoffe außer Kohlendioxyd Oxide der hochschmelzenden Metalle und/oder Oxihalogenide der hochschmelzenden Metalle verwendet werden. Ein Beispiel für solch einen Stoff ist Wolframoxichlorid. Die Oxichloride reagieren mit dem Kohlenstoff endotherm, wobei sich beispielsweise im Falle der Verwendung von Wolframoxichlorid Wolframhexachlorid unter Verbrauch von Wärme bildet.

Wolframoxichloride fallen normalerweise bis zu einem gewissen Ausmaß bei der Herstellung von Wolframhexachlorid aus Wolfram enthaltenden Materialien an, insbesondere Kohlenstoff enthaltenden Erzen, wenn der Kohlenstoff durch Sauerstoff oder andere geeignete oxidierende Verbindungen entfernt wird. Da es oftmals vorteilhaft ist, sämtliches Wolfram in Wolframhexachlorid zu überführen, muß das Oxichlorid in einer besonderen Verfahrensstufe in das Wolframhexachlorid überführt werden.

Die endotherm ablaufende Reaktion kann dabei durch den im Ausgangsmaterial vorhandenen Kohlenstoff bewirkt werden. Wird ein Ausgangsmaterial verwendet, das Kohlenstoff nicht in ausreichenden Mengen enthält, so kann der fehlende Kohlenstoff zugesetzt werden.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Kohlenstoff in einer endotherm ablaufenden Reaktion mit Hilfe von Kohlendioxyd als reaktionsfähigen Stoff zu entfernen.

Um eine kontinuierliche Temperatursteuering zu gewährleisten, hat es sich jedoch als besonders vorteilhaft erwiesen, eine Mischung aus Kohlendioxyd und Sauerstoff oder einen Überschuß an Kohlenstoff selbst oder gar Carbide und dergleichen zu verwenden. Auf jeden Fall ist es durch Einregulierung des Verhältnisses von Sauerstoff und Kohlendioxyd unabhängig von der Menge des vorhandenen Kohlenstoffs möglich, die Temperatur kontinuierlich zu steuern, wobei sämtlicher vorhandener Kohlenstoff, einschließlich des gegebenenfalls zur Charge zugesetzten Kohlenstoffs umgesetzt wird.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich insbesondere zur Chlorierung von Hartmetallen (z. B. Sintercarbiden) sowie ferner Ferrolegierungen, z. B. Ferro-Wolfram-Legierungen, die oftmals einen ausreichend hohen Kohlenstoffgehalt aufweisen. Das Verfahren der Erfindung eignet sich jedoch des weiteren auch für die Halogenierung der meisten metallischen Materialien. In allen Fällen, in denen die als Ausgangsmaterialien verwendeten metallischen Materialien nicht genügend Kohlenstoff oder gar keinen Kohlenstoff enthalten, kann Kohlenstoff zu Steuerung der Reaktion zugesetzt werden. Gegebenenfalls können auch ab-

/- bzw. deren Abfälle oder Schrott hiervon

009885/1613

BAD ORIGINAL

agiert, wobei das Oxydationsmittel derart ausgewählt wird, daß keine Nebenprodukte oder Rückstände in der Reaktionszone gebildet werden. Auf diese Weise ist es möglich, das Verfahren kontinuierlich und ökonomisch durchzuführen, wobei das Verfahren in einem Reaktor einfacher Konstruktion in zuverlässiger Weise durchgeführt werden kann.

Je nachdem, ob die Temperatur erhöht oder vermindert werden muß, um auf die auserwählte Temperatur zu gelangen, wird als Oxydationsmittel entweder ein exotherm reagierendes oder ein endotherm reagierendes Oxydationsmittel verwendet. Ein exotherm reagierendes Oxydationsmittel wird somit dann verwendet, wenn Wärme erzeugt werden soll, wohingegen ein endotherm reagierendes Oxydationsmittel dann verwendet wird, wenn Wärme absorbiert werden oder aus der Reaktionszone abgeführt werden muß.

Zur Herbeiführung einer exothermen Reaktion kann beispielsweise Sauerstoff verwendet werden, wohingegen Kohlenstoffdioxid, Metalloxihalogenide, z. B. Wolframoxichlorid und Metalloxide, z. B. Wolframoxid Beispiele für Stoffe sind, die sich zur Durchführung endotherm verlaufender Reaktionen verwenden lassen. Die Reaktion eines der beschriebenen hochschmelzenden Metalle mit einem Halogen, z. B. die Umsetzung von Wolfram mit Chlor, ist eine exotherm ablaufende Reaktion. Wie bereits dargelegt, ist es wesentlich, daß die Reaktionstemperatur aus den angegebenen Gründen auf die auserwählte Temperatur eingestellt wird und daß diese Temperatur aufrechterhalten wird, um optimale Ergebnisse und eine optimale Wirksamkeit zu erzielen. Erfindungsgemäß wird somit durch Zugabe eines endotherm reagierenden Stoffes in den Reaktor überschüssige Wärme absorbiert, wodurch verhindert wird, daß die Temperatur auf einen unerwünscht hohen Wert ansteigt.

flüchtigen Metallhalogenide bilden. Des weiteren wird die Reaktion bei der auserwählten Temperatur oder ungefähr bei der auserwählten Temperatur dadurch aufrechterhalten, daß ein exotherm und/oder endotherm reagierender Stoff zugesetzt wird, der mit dem Kohlenstoff unter Bildung entfernbaren gasförmiger Reaktionsprodukte des Kohlenstoffs zu reagieren vermag. Dabei wird der exotherm reagierende Stoff zugesetzt, um zu verhindern, daß die Temperatur wesentlich unter die auserwählte Reaktionstemperatur fällt, wohingegen der endotherm reagierende Stoff zugesetzt wird, um zu verhindern, daß die Temperatur wesentlich über die auserwählte Temperatur ansteigt. Die Halogenierung erfolgt somit bei der auserwählten Temperatur, wobei diese fortlaufend kontrolliert wird. Dabei werden die Metalle in ihre flüchtigen Halogenide überführt, während der Kohlenstoff in entfernbare, gasförmige Oxydationsprodukte überführt wird.

Nach dem Verfahren der Erfindung können somit die verschiedensten hochschmelzenden Metalle, bzw. ihre Halogenide, z. B. die Metalle bzw. Metallhalogenide von Wolfram, Niob, Tantal, Titan, Molybdän, Vanadium, Rhenium und Chrom in ökonomischer Weise aus den verschiedensten, Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsmaterialien, z. B. Legierungen oder Mischmetallen, die durch Reduktion aus Erzen erhalten wurden, z. B. Ferro-Wolfram-Legierungen sowie aus Abfällen und Schrott von Hartmetallen und Sintercarbiden gewonnen werden.

Kennzeichnend für das Verfahren der Erfindung ist die Entfernung des Kohlenstoffs aus der Reaktionszone als Mittel zur Temperatursteuerung bei der Halogenierung der Kohlenstoff enthaltenden Ausgangsmaterialien, wobei das Ausgangsmaterial mit einem Oxydationsmittel behandelt wird, welches mit dem Kohlenstoff re-

003885/1613

rechneten Mengen zugesetzt werden.

Der Gegenstand der Erfindung geht von einem Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen aus derartige Metalle enthaltenden Materialien durch Halogenierung dieser Materialien in Gegenwart von Kohlenstoff bei einer Temperatur, bei der flüchtige Halogenide der Metalle gebildet werden, aus und ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Halogenierung die zur Bildung der flüchtigen Metallhalogenide erforderliche erhöhte Temperatur dadurch aufrechterhält, daß man in die Reaktionszone einen Stoff einspeist, der unter Verbrauch des Kohlenstoffs mit diesem exotherm oder endotherm unter Bildung entferntbarer gasförmiger Oxydationsprodukte reagiert, wobei man einen exotherm reagierenden Stoff dann verwendet, wenn es gilt, das Absinken der Reaktionstemperatur unter die zur Bildung der flüchtigen Halogenide erforderliche Temperatur zu verhindern und wobei man einen endotherm reagierenden Stoff dann verwendet, wenn es gilt, einen Anstieg der Reaktionstemperatur auf eine Temperatur zu vermeiden, die wesentlich oberhalb der zur Bildung der flüchtigen Halogenide erforderlichen Temperatur liegt.

Das Verfahren der Erfindung ermöglicht somit die wirksame Gewinnung von Metallen aus ihren Legierungen oder Carbiden, z. B. Hartmetallen oder Sintercarbiden in hohen Ausbeuten, wobei eine Temperatursteuerung derart erfolgt, daß die vorbestimmte, ausgewählte Temperatur, die optimale Ergebnisse gewährleistet, aufrechterhalten wird.

Beim Verfahren der Erfindung wird somit das Ausgangsmaterial in Gegenwart von Kohlenstoff bei einer ausgewählten erhöhten Temperatur halogeniert, bei welcher sich die entsprechenden

sieren. Auch diese Maßnahme hat sich jedoch für eine wirksame Temperatursteuerung als nicht ausreichend erwiesen.

Aufgabe der Erfindung ist ein ökonomisches Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen bzw. ihren Halogeniden und zwar beispielsweise von Halogeniden des Wolframs, Niobs, Tantals, Titans, Molybdäns, Vanadiums, Rheniums und Chroms aus derartige Metalle enthaltenden Materialien, wie insbesondere Legierungen und ihren Carbiden, insbesondere solchen Materialien, die in Form von Schrott und Altmetall (scrap) vorhanden sind oder als Kohlenstoff enthaltende Metalle durch direktes Schmelzen aus ihren Erzen erhalten werden können, anzugeben. Das Verfahren sollte im Hinblick auf die wertvollen Eigenschaften dieser Metalle und infolgedessen der hohen Kosten dieser Metalle besonders wirksam sein und hohe Ausbeuten von über etwa 90 %, vorzugsweise über 95 % und darüber ermöglichen.

Es wurde nun gefunden, daß man im Rahmen eines Halogenierungsprozesses die Temperatur der Reaktion in einfacher Weise steuern kann, gleichgültig ob die Reaktion dazu neigt, exotherm oder endotherm zu verlaufen und daß man trotzdem hohe Ausbeuten an Reaktionsprodukt erhält. Es wurde gefunden, daß die Reaktion besonders steuerbar ist, wenn im Ausgangsmaterial Kohlenstoff vorhanden ist. Dies ist im allgemeinen der Fall bei den Legierungen der hochschmelzenden Metalle, die durch Reduktion aus ihren Erzen gewonnen wurden. Dieser Kohlenstoff kann gemeinsam mit der Atmosphäre dazu verwendet werden, die Halogenierungsreaktionstemperatur zu steuern, wobei gleichzeitig eine wirksame Entfernung des Kohlenstoffs erfolgt. In den Fällen, in den ein Ausgangsmaterial, z. B. eine Metall-Legierung, keinen oder nur eine ungenügende Menge Kohlenstoff enthält, kann dieser in vorher be-

009885/1613

BAD ORIGINAL

von Abfällen oder Schrott) zu gewinnen, da sich die Metalle auf diese Weise in hohen Ausbeuten von mindestens etwa 95 %, ja sogar von 98 - 99 % herstellen lassen, vorausgesetzt, daß besondere Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um die Reaktionstemperatur zu steuern und um zu gewährleisten, daß jeglicher vorhandener Kohlenstoff entfernt wird.

Die Gewinnung der Metalle aus ihren Legierungen erfolgt dabei bekanntlich unter Verwendung von Halogenen, z. B. Chlor, unter Bildung von flüchtigen Halogeniden unter Ablauf einer im allgemeinen hoch exothermen Reaktion. Die exotherme Natur der Reaktion wirft dabei jedoch Probleme auf, da die Halogenierung in einem statischen Bett erfolgt, wobei auf Grund ungenügender Wärmeleitfähigkeit im Bett ungleichförmige Temperaturen und Überhitzungen eintreten können, wodurch Zusammensinterungen erfolgen und wodurch schließlich die Wirksamkeit des Reaktionsprozesses beeinträchtigt wird und/oder die Wände der Reaktoren stark angegriffen werden.

Es ist daher schon bereits versucht worden, die geschilderten Probleme dadurch zu überwinden, daß zur Kühlung Kühlschlangen oder andere Kühlmittel verwendet werden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Versuche negativ verliefen. Es ist weiterhin bereits versucht worden, die Reaktionstemperatur durch Verdünnen des Halogengases mit einem Inertgas, z. B. Stickstoff oder Argon zu vermindern. Auch diese Versuche haben sich jedoch vom wirtschaftlichen Standpunkt aus gesehen und vom Grad der Wirtschaftlichkeit her als ungenügend erwiesen, und zwar insbesondere deshalb, weil hierzu große Volumina an Gas erforderlich sind. Es ist weiterhin bekannt, eine Charge durch Zugabe eines Oxydationsmittels, z. B. Sauerstoff, zur Halogenatmosphäre zu decarboni-

der Metalle verwendeten Reaktoren leicht Rückstände bilden, beispielsweise aus Gangart und dergleichen bestehende Rückstände, was dazu führt, daß der Reaktor von Zeit zu Zeit außer Betrieb genommen werden muß, damit diese Rückstände entfernt werden können. Ein weiteres Problem bei der Halogenierung derartiger Erze beruht auf dem Vorhandensein bestimmter Stoffe, z. B. Kohlenstoff, welche sich bei fortschreitender Reaktion im Rückstand ansammeln und den Reaktionsverlauf stören und verlangsamen, was gelegentlich sogar dazu führen kann, daß die Reaktion unterbrochen wird. Eine weitere Schwierigkeit bei der Gewinnung von Metallen durch Halogenierung ihrer Erze besteht in der Steuerung der Reaktionstemperatur, welche im allgemeinen so stark exotherm ist, daß leicht unerwünscht hohe Temperaturen auftreten und eine Überhitzung des Reaktorbettes erfolgt, was zur Folge hat, daß die zu verarbeitenden Materialien zusammensintern, was zu einer wesentlichen Beeinträchtigung des Reaktionsverlaufes führt.

Aus der USA-Patentschrift 3 407 031 ist des weiteren ein Verfahren zur Gewinnung von Wolfram aus Wolfram enthaltenden Erzen bekannt geworden, welches aus einem Chlorierungsprozess besteht, bei dem ein geschmolzenes Salzbad verwendet wird. Nachteilig an diesem bekannten Verfahren ist jedoch, daß die Ausbeuten nicht zufriedenstellend sind. So lassen sich nach dem bekannten Verfahren nur Ausbeuten von etwa 80 - 85 % erzielen, weshalb das bekannte Verfahren nur einen geringen kommerziellen Wert besitzt.

Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, die hochschmelzenden Metalle aus ihren Legierungen oder ihren Carbiden (z. B. in Form

009685/1613

BAD ORIGINAL

Reg. Nr. 122 473

Rederiaktiebolaget Nordstjernan, Nynäshamn, Schweden

Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen aus derartige Metalle enthaltenden Materialien durch Halogenierung dieser Materialien in Gegenwart von Kohlenstoff bei einer Temperatur, bei der flüchtige Halogenide der Metalle gebildet werden.

Ganz speziell betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden und hitzebeständigen Metallen, d. h. sogenannten "refractory metals", wie z. B. Wolfram, Niob, Tantal, Titan, Molybdän, Vanadium, Rhenium und Chrom, aus derartige Metalle enthaltenden Legierungen und Carbiden, beispielsweise Hartmetallen, Hartmetallschrott und Hartmetallabfällen sowie sog. Sintercarbiden.

Es ist bekannt, derartige hochschmelzende und hitzebeständige Metalle durch Halogenierung von diese Metalle enthaltenden Erzen zu gewinnen. Nachteilig an den bekannten Halogenierungsverfahren ist jedoch, daß sich in den zur Gewinnung

51

Int. Cl.:

C 22 c, 1/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

40 a, 1/08

~~40 b, 1/02~~

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2035 391

Aktenzeichen: P 20 35 391.7

Anmeldetag: 16. Juli 1970

Offenlegungstag: 28. Januar 1971

Ausstellungspriorität: —

51

Unionspriorität

52

Datum: 17. Juli 1969

53

Land: Schweden

53

Aktenzeichen: 10116-69

54

Bezeichnung: Verfahren zur Gewinnung von hochschmelzenden Metallen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Rederiaktiebolaget Nordstjernan, Nynäshamn (Schweden)

Vertreter: Wolff, Dr.-Ing. W.; Bartels, H.; Brandes, Dipl.-Chem. Dr. J.;
Held, Dr.-Ing. M.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart und 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Svanström, Elis Kjell Ake;
Ramqvist, Lars Henry; Nynäshamn (Schweden)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2035391